

2

<特開昭47-31922>

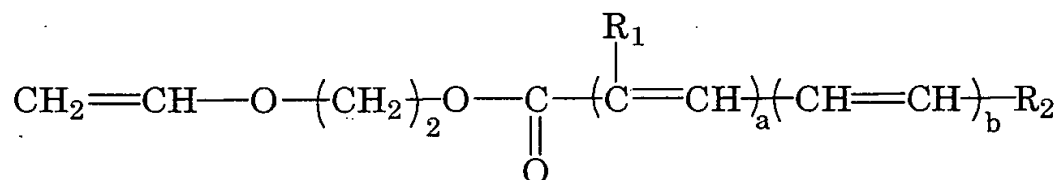
JP47-31922

Patent Assignee; Nippon Oilseal Industry Co., Ltd.

Title of the Invention: Method for producing a carboxylic acid ester

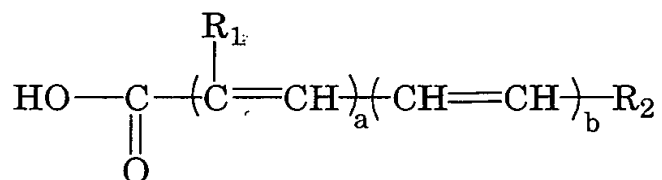
CLAIM:

A method of producing a carboxylic acid ester represented by the following general formula;



(wherein R_1 represents a hydrogen atom or a methyl group, R_2 represents a lower aliphatic group or an aromatic group, a and b each is 0 or 1 and the sum of a and b is 1 or 2)

which comprises reacting 2-chloroethylvinyl ether with a carboxylic acid represented by the following general formula;



(wherein R_1 , R_2 , a and b are same as described above) by using both of a trialkylamine and a halogenated hydrocarbon or an quaternary ammonium salt produced from both of trialkylamine and halogenated hydrocarbon as a catalyst in the presence of alkali hydroxide.



特 許 願

② 特願昭 46-18374 ① 特開昭 47-31922

④ 公開昭 47.(1972) 11.14 (全 4 頁)

審査請求 無

⑨ 日本国特許庁

⑬ 公開特許公報

昭和 46 年 5 月 30 日

特許庁長官 佐々木 孝 殿

1. 発明の名称 カルボン酸エステルの製造方法
2. 発明者 フジワ シンジトウシヤ
住(所) 神奈川県横浜市港北区 4 丁目 3 番 1 号
氏 名 ニシキ ボウダイ
西久保 忠 臣 (ほか 1 名)
3. 特許出願人
住 所 東京都港区芝宮本町 3 番地 1
氏 名 (438) 日本オイルシール工業株式会社
(代 理) 代表者 嶋 正 吾
4. 代 理 人 〒 101
住 所 東京都千代田区神田 3 の 17 の 6 小山ビル 605 号室
氏 名 (6600) 弁護士 吉田 俊 夫
電話 (03) 256-9529
5. 添付書類の目録
(1) 明細書 1 通
(2) 図面 1 通 1 行
(3) 願書副本 1 通
(4) (委任状) 2 通

庁内整理番号

⑤ 日本分類

6529 42
6754 43
6739 41

16 B621
16 C64
13054

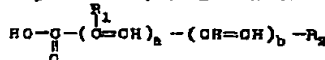
明 細 書

1 発明の名称

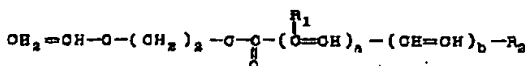
カルボン酸エステルの製造方法

2 特許請求の範囲

2-クロルエチルビニルエーテルと一般式



(ここで、 R_1 は水素またはメチル基であり、 R_2 は低級脂肪族基または芳香族基であり、 a および b はそれぞれ 0 または 1 でありかつ両者の和は 1 または 2 である) で示されるカルボン酸とを、トリアルキルアミンとハロゲン化炭化水素の両者またはこれら両者から生成される第 4 アンモニウム塩を触媒として使用し水酸化アルカリの存在下で反応させることを特徴とする一般式

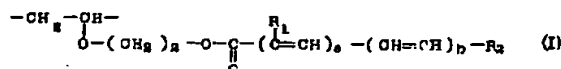


(ここで、 R_1 、 R_2 、 a および b はそれぞれ前記定義と同じである) で示されるカルボン酸エステルの製造方法。

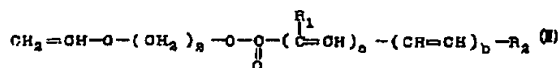
3 発明の詳細な説明

本発明は、カルボン酸エステルの製造方法に関する。更に詳しくは、2-クロルエチルビニルエーテルとカルボン酸とを反応させてなるカルボン酸エステルの製造方法に関する。

式



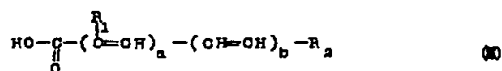
(ここで、 R_1 、 R_2 、 a および b は、それぞれ前記定義と同じである) で示される単位を有する単独重合体または共重合体は、感光性樹脂として重要である。かかる重合体を製造する 1 つの方法は、一般式



(ここで、 R_1 は水素またはメチル基であり、 R_2 は低級脂肪族基または芳香族基であり、 a および b はそれぞれ 0 または 1 でありかつ両者の和は 1 または 2 である) で示されるカルボン酸エステルを

塩化第2族、三塩化アルミニウム、四塩化チタン、四塩化スズ、三アフラ化ホウ素ジエチルエーテル錯化合物などのカチオン重合触媒の存在下で、単独重合または他のカチオン重合性共単量体、例えばエチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、スチレン、メチルスチレン、クロルスチレン、エーメチルスチレンなどと共重合させることによつて得ることができる。

前記一般式(Ⅰ)で示される重合性カルボン酸エステルは、2-クロルエチルビニルエーテルと一般式



(ここで、 R_1 、 R_2 、 a および b は、それぞれ前記定義と同じである)で示されるカルボン酸とを反応させることにより得られる。反応は、一般式(Ⅱ)のカルボン酸のアルカリ金属塩を合成し、これを単離して2-クロルエチルビニルエーテルと混合させることにより行うことができるが、この方法ではカルボン酸アルカリ金属塩の生成および単離

法や濃縮した共沸混合物から水と2-クロルエチルビニルエーテルの比重の差を利用して両者を分離し、水を反応系外に取り出すと共に2-クロルエチルビニルエーテルは反応系に戻すなどの方法によつて行うことができる。

反応系から生成した水を除去することが好ましいという事実は、本発明の方法が従来周知のシロツタン-バウマン反応とは本質的に異なることを示すものである。希アルカリ水溶液の存在下でアルコールが酸塩化物によつてアシル化する反応は、シロツタン-バウマン反応としてよく知られている。この反応は、希アルカリ水溶液の存在下で行われるので、生成したエステルの加水分解を防ぐために25℃以下で反応させることが必要とされている。本発明においては、単に-OH基と-O R 基とをそれぞれ有する化合物がシロツタン-バウマン反応に用いられる化合物とは丁度反対の関係になつていなければならない。希アルカリ水溶液に代えて水酸化アルカリそのものを用いている点において本質的に相違する。即ち、本発明におい

ては、工務が必要であるばかりではなく、それらの工務に手間がかかり、特に工業的実施の場合においては経済的ではないという欠点を有する。

本発明は、一般式(Ⅰ)で示されるカルボン酸エステルの製造方法に係るものであるが、本発明の方法によれば該カルボン酸エステルは、2-クロルエチルビニルエーテルと一般式(Ⅱ)で示されるカルボン酸とを触媒を使用して水酸化アルカリの存在下で反応させることにより、簡単な操作により高収率でカルボン酸エステルが得られるので、極めて経済的である。

本発明の好ましい態様は、後記実施例1と4との比較からも明らかな如く、2-クロルエチルビニルエーテルとカルボン酸とを触媒を使用し水酸化アルカリの存在下で反応させるに際し、反応系から塩形成時に生成した水を除去することにある。反応系からの水の除去は、水が2-クロルエチルビニルエーテルと共沸混合物を形成するので、エステル化反応の濃縮時の初期留分として過剰の2-クロルエチルビニルエーテルと共に除去する方

ては、反応で生成するところの反応系全体からすれば比較的少ない割合の水の存在によつても収率の低下は避けられないのであるから、希アルカリ水溶液の存在下での反応の円滑な進行は到底期待できない。更に、反応条件についてみても、本発明では生成したエステルの加水分解に対して特に嚴格な考慮を払う必要性がなく、従つて反応温度はその濃縮温度でも行うことができる。

一般式(Ⅱ)で示されるカルボン酸としては、けい皮酸、ローニトロけい皮酸、p-クロルけい皮酸、p-メトキシけい皮酸、シンナミリザン酢酸、アクリル酸、メタクリル酸、 β -(1)-ナフタルアクリル酸、 β -(4)-アントリルアクリル酸、 β -(2)-フルフリルアクリル酸、 β -(2)-チエニルアクリル酸、ソルビン酸、クロトン酸などが用いられる。

これらのカルボン酸と2-エチルクロルビニルエーテルとの反応は、カルボン酸、カルボン酸に対して過剰量の2-クロルエチルビニルエーテル、カルボン酸に対してやや過剰量の水酸化アルカリ、

例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、更に触媒としてカルボン酸に対して約0.1~1.0当量、好ましくは0.5~5当量のトリアルキルアミン、例えばトリエチルアミンとヘロゲン化炭化水素、例えばヨウ化メチルの両者またはこれら両者から生成される第4アンモニウム塩、例えばメチルトリエチルアンモニウムアイオダイド、また必要に応じて添加される重合阻止剤の混合物を用いてエステル化反応を行ない、過剰量の2-クロルエチルビニルエーテルを反応終了後回収することにより行われる。

本発明に係るカルボン酸エステルの製造方法によれば、2-クロルエチルビニルエーテル中に溶解させたカルボン酸に水酸化アルカリを添加するだけでカルボン酸アルカリ金属塩を形成させることができ、しかも2-クロルエチルビニルエーテル中に形成されたアルカリ金属塩を単離することなく、そのまま反応媒体として用いられた2-クロルエチルビニルエーテルと反応させ、目的物を好収率で得ることができる。この際、副生した塩

7

その後、反応混合物を冷却し、生成した塩化カリウムを吸引口別し、フィルター上の塩を少量の2-クロルエチルビニルエーテルで洗浄した後、口液をロータリーエバポレーターを用いて蒸溜し、濃縮された残物を減圧蒸留した。沸点115~116°C/0.2mmHgの留分としてβ-ビニロキシエチルシンナレート39.5g(収率91%)が得られた。

実施例2

メタクリル酸17.2g(0.2モル)、2-クロルエチルビニルエーテル200ml(2.0モル)、水酸化カリウム13.2g(0.235モル)、トリエチルアミン0.20g(0.02モル)、ヨウ化メチル0.28g(0.02モル)および重合阻止剤としてのヒドロキノンモノメチルエーテル0.1gを用い、これらの混合物を実施例1と同様に反応させた。

沸点75~77°C/1.1mmHgの留分としてβ-ビニロキシエチルメタクリレート27.3g(収率88%)が得られた。

化アルカリは、2-クロルエチルビニルエーテルに対して低い溶解度を有するのでそれが反応系から除かれ、その結果反応を促進させるばかりではなく、その分離は単に口別すれば足り、従つて生成物の精製および溶媒の回収をより容易にさせ、得られた生成物が着色するようなこともないという効果を奏する。

得られるカルボン酸エステルは、感光性樹脂用原料単量体としてのみならず、種々の有機化合物合成の中間体や集積剤などとして使用できる。

次に実施例について本発明を説明する。

実施例1

けい皮酸29.6g(0.2モル)、2-クロルエチルビニルエーテル300ml(2.0モル)、水酸化カリウム13.2g(0.235モル)、トリエチルアミン0.20g(0.02モル)およびヨウ化メチル0.28g(0.02モル)を用い、これらの混合物を6時間還流させた。この際初期留分は、生成した水を共沸混合物として含んでいるので留去した。

実施例3

ソルビン酸22.4g(0.2モル)、2-クロルエチルビニルエーテル300ml(2.0モル)、水酸化カリウム13.2g(0.235モル)、トリエチルアミン0.20g(0.02モル)、ヨウ化メチル0.28g(0.02モル)およびヒドロキノンモノメチルエーテル0.1gを用い、これらの混合物を実施例1と同様に反応させた。

沸点91~92°C/1.1mmHgの留分としてβ-ビニロキシエチルソルベート33.2g(収率91%)が得られた。

実施例4

けい皮酸29.6g(0.2モル)、2-クロルエチルビニルエーテル170ml(1.6モル)、水酸化カリウム11.2g(0.2モル)およびトリエチルアンモニウムアイオダイド2.4g(0.01モル)を用い、これらの混合物を6時間還流させた。

その後、反応混合物を冷却し、以下実施例1と同様に処理した。

沸点100~105°C/0.1mmHgの留分としてβ

典型案例 5

その後、反応混合物を冷却し、以下実施例 1 と同様処理した。沸点 $114 \sim 116^\circ\text{C}/0.2 \text{ mmHg}$ の部分として β -ビニロキシエチルシンナート 19.8g (収率 90%) が得られた。

代理人

井理士 吉田 俊夫

11

住 所 登 更 欄

昭和 47 年 4 月 25 日

特許庁長官 井土武久 殿

1. 事件の提示

昭和 46 年 特許 第 18394 号
昭 和 年 出願公告第 号

2. 歷明、名杯

カルボン酸エステル・製造方法

3. 住所を變更した者

事件との関係 特許出願人

旧住所 東京都港区芝宮本町2番地の1

新住所 東京都港区芝大門1丁目12番15号
(郵便番号 106)

名 称 (438) 日本オイルシーリング工業株式会社

代表者 謝正烈

4. 5: 20 10 11

任所我亦樂也



● 前記以外の発明者

特開 昭47-31922(4)

居 所 ^{アサマ シツシドウシマチ} 神奈川 県 藤沢 市 辻 堂 新 町 4 丁 目 3 1 号
 氏 名 ^{イチ ジョウ} 伊 藤 大 助